

27.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

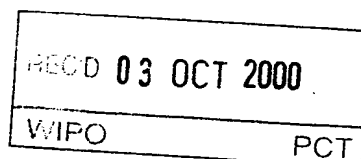
09/890818

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月31日



出 願 番 号
Application Number:

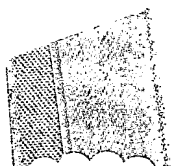
特願2000-021474

出 願 人
Applicant (s):

三菱製紙株式会社

JP 00/05028

JU

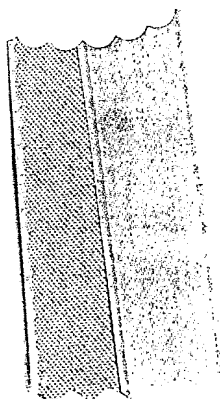
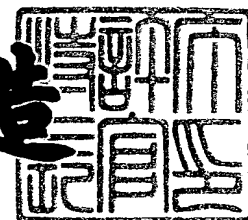
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073537

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P2649-01

【提出日】 平成12年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 塚田 英孝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

 【氏名】 加藤 隆久

【特許出願人】

 【識別番号】 000005980

 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

 【代表者】 恩田 怡彦

 【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005289

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

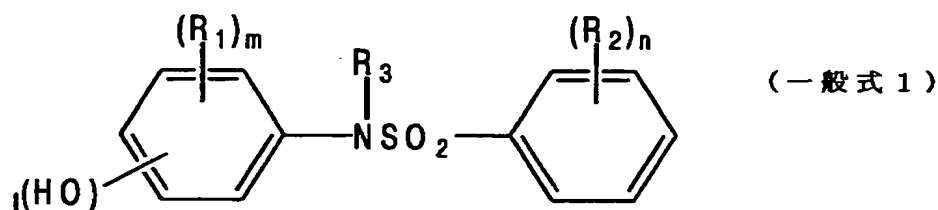
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物が一般式 1 で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体であることを特徴とする感熱記録材料。

【化 1】



(式中、R 1、R 2 及び、R 3 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、m は 1 ～ 4 の整数を表し、1 は 1 ～ 2 の整数を表す。)

【請求項 2】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体を 2 種以上併用することを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 該ベンゼンスルホンアミド誘導体が N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミドと N - (2 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミドであることを特徴とする請求項 2 記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体に古紙パルプを含有し、かつ地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体、ならびに電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号公報、同45-14039号公報等の開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないこと等の利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機等広範囲の分野に利用されている。

【 0 0 0 3 】

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のATMの利用明細書、各種レシート等、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになってきている。

【 0 0 0 4 】

この様に感熱記録材料の用途、需要が多種多様に拡大するなか、地肌／記録画像の保存性が重要な課題として要求されるようになってきている。

【 0 0 0 5 】

また、感熱記録材料の支持体には、資源問題等からの要請により、支持体に古紙パルプを含有することが望まれている。感熱記録材料の支持体に古紙パルプを含有することは、特開昭58-25986号公報、特公平7-85945号公報等に既に記載されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これら支持体に古紙パルプを含有した感熱記録材料は、実用上十分な地肌／記録画像の保存性が得られているとは言い難い。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら問題点を解決し、支持体に古紙パルプを含有し、かつ地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料を提供することを目的とした。

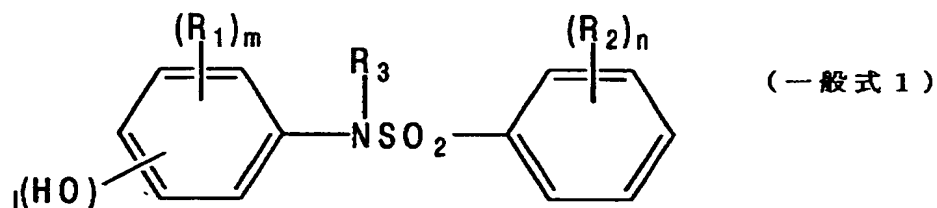
【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究した結果、課題を解決することができる本発明の感熱記録材料を発明するに至った。

即ち、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物が一般式 1 で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体であることを特徴とする感熱記録材料である。

【化 2】



(式中、R 1、R 2 及び、R 3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、或いはアリール基を示し、n、m は 1 ～ 4 の整数を表し、1 は 1 ～ 2 の整数を表す。)

【 0 0 0 9 】

また、該ベンゼンスルホンアミド誘導体を 2 種以上併用することを特徴とする感熱記録材料である。

【 0 0 1 0 】

また、該ベンゼンスルホンアミド誘導体が N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミドと N - (2 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミドであることを特徴とする感熱記録材料である。

【 0 0 1 1 】

また、該感熱記録層中に添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容を更に具体的に説明する。本発明の感熱記録材料は、古紙パルプを含有する支持体上に熱により発色する感熱記録層を設けたものである。

【0013】

本発明の感熱記録材料に用いられる支持体に含有される古紙パルプは、その脱墨、漂白等の再生処理中に繊維が適度な柔軟性を付与されるので、天然バージンパルプと古紙パルプを併せた総パルプ量に占める古紙パルプの含有量が高いほど、支持体の平滑性を高める目的には有利である。通常は総パルプ量の30～100重量%とすることが好ましい範囲である。

【0014】

なお、本発明でいう古紙パルプの原料としては、(財)古紙再生促進センターの古紙標準品質規格表に示されている、上白、罨白、クリーム白、カード、特白、中白、模造、色白、ケント、白アート、特上切、別上切、新聞、雑誌等が挙げられる。

【0015】

更に具体的な例としては、情報関連用紙である非塗工コンピュータ用紙、感熱紙、感圧紙等のプリンター用紙、及びPPC用紙等のOA古紙、アート紙、コート紙、微塗工紙、マット紙等の塗工紙、或いは上質紙、色上質、ノート、便箋、包装紙、ファンシーペーパー、中質紙、新聞用紙、更紙、スーパー掛け紙、模造紙、純白ロール紙、ミルクカートン等の非塗工紙や板紙の古紙であり、印字、複写、印刷、非印刷を問わず特に限定されるものではない。

【0016】

また、具体的な天然バージンパルプの例としては、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、針葉樹サルファイトパルプ、広葉樹サルファイトパルプ等の晒ケミカルパルプ、白色度が高いメカニカルパルプ等が挙げられる。またこれら天然バージンパルプは、必要に応じて単独、もしくは2種以上併用して使用することができる。

【0017】

本発明の実施に用いられる古紙パルプ及び天然バージンパルプは、通常製紙業

界で汎用されている各種の叩解機により叩解してもよいが、抄紙適性、強度、平滑性、地合の均一性などの紙の諸特性を向上させるため、ダブルディスクリファイナー叩解機により叩解されることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

叩解されたパルプスラリーは、抄き簀を用いる手抄き法、または長網抄紙機、丸網抄紙機などの各種抄紙機により抄紙される。

【 0 0 1 9 】

この際、本発明では、通常抄紙に際して用いられるパルプスラリーの分散助剤、乾、湿紙力増強剤、填料、サイズ剤、定着剤などの諸添加物は、全て必要に応じて添加することが可能である。さらに、必要であればpH調節剤、染料、有色顔料、および蛍光増白剤なども添加することが可能である。

【 0 0 2 0 】

支持体の厚みは、特に限定はないが、用途に応じて、通常 $20\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲で選択される。

【 0 0 2 1 】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体が用いられる。

【 0 0 2 2 】

具体的なベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-メチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホン

アミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-p-トルエンスルホンアミド等を挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

ベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド及び、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドの併用が好ましく用いられる。

【 0 0 2 4 】

古紙パルプを含有した支持体上に、感熱記録層を設けた場合、地肌／記録画像の保存性が低下する。これは定かではないが、脱墨過程で古紙パルプ中に含有される界面活性剤の影響に因ると考えられる。しかしながら、一般式1で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を電子受容性化合物として用いた場合、他の電子受容性化合物に比べ、この界面活性剤の影響を受け難く、地肌／記録画像の高い保存性を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する添加剤として、リン酸エステル誘導体、或いはその塩を用いることができる。これにより、より優れた記録画像保存性を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

具体的なリン酸エステル誘導体の例としては、ジフェニルホスフェート、ビス(4-ターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4,6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ビス(4-クロロフェニル)ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル)ホスフェート、2,2'-メチレンビス(4,6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート、ジメチルオキシホス

フェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス（3，5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）ホスフェート等を挙げることができるが、本発明に係わるリン酸エステル誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上併用して使用することができる。この中でも特に、2，2'-メチレンビス（4，6-ジターシャリーブチルフェニル）ホスフェートが好ましく用いられる。

【0027】

本発明の感熱記録材料の感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体としては、一般に感圧記録材料や、感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、特に限定されるものではない。

【0028】

具体的な染料前駆体の例としては、

（1）トリアリールメタン系化合物：3，3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（クリスタルバイオレットラクトン）、3，3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1，2-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-フェニルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1，2-ジメチルインドール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス（1，2-ジメチルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス（9-エチルカルバゾール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス（2-フェニルインドール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-（1-メチルピロール-2-イル）-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0029】

（2）ジフェニルメタン系化合物：4，4'-ビス（ジメチルアミノフェニル）ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2，4，5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等、

【 0 0 3 0 】

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-pクロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【 0 0 3 1 】

(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【 0 0 3 2 】

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等を挙げることができる。またこれらの染料前駆体は必要に応じて単独、もしくは2種以上併用して使用することができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために、熱可融性物質を含有させることができる。この場合、60℃～180℃の融点を持つものが好ましく、特に80℃～140℃の融点を持つものがより好ましく用いられる。

【0034】

具体的には、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-ステアリル尿素、ベンジル-2-ナフチルエーテル、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、 α 、 α' -ジフェノキシキシレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、4-アセチルアセトフェノン、アセト酢酸アニリド類、脂肪酸アニリド類、等公知の熱可融性物質が挙げられる。これらの化合物は単独もしくは2種以上併用して使用することもできる。また、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、熱可融性物質が5～50重量%を占めることが好ましい。

【0035】

本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層は、各発色成分を微粉砕して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗工、乾燥することにより得られる。感熱記録層の層構成は、単一であっても、多層であってもよい。

【0036】

感熱記録層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々のバインダーを用いることができる。

【0037】

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピ

ロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分散性バインダー等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0038】

感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【0039】

また、感熱記録層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックス等の滑剤、耐光性向上等の目的から、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、分散・湿潤剤として、アニオン性、ノニオン性の高分子量のものを含む界面活性剤、さらには蛍光染料、消泡剤等が必要に応じて添加される。

【0040】

感熱記録層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式をはじめ、エア

ナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工等の方法により塗液を支持体に塗工し、乾燥により感熱記録層を形成させることができる。

【 0 0 4 1 】

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が適当である。 0.1 g/m^2 よりも少量である場合には十分な記録画像が得られず、また、 2.0 g/m^2 を越えて多くても、熱応答性の向上が見られず、コスト的にも不利である。

【 0 0 4 2 】

本発明の感熱記録材料は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に単層あるいは複数層の顔料あるいは樹脂からなるアンダーコート層を1層以上設けることができる。本発明における感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 0 4 3 】

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を用いることができる。

【 0 0 4 4 】

アンダーコート層の樹脂としては、通常の塗工で用いられる種々の水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることができる。例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／

メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性樹脂、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分散性樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本発明の感熱記録材料は、感熱記録層を設けた後、さらにその上に水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とする保護層を1層以上設けて、画像保存性を向上させることができる。また、電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂を使用してもよい。保護層の乾燥塗工量は $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 0 4 6 】

保護層の水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、従来公知の水溶性高分子または水分散性樹脂から適宜選択される。即ち、水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物等を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニ

トリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等を用いることができる。

【0048】

電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂としては、エチレン性不飽和結合を有する物が挙げられる。例えば、不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリル、ウレタンアクリル、エポキシアクリル、ポリエーテルアクリル、側鎖アクリロイル型アクリル樹脂、ポリチオール／アクリル誘導體、ポリチオール／スピロアセタール等のラジカル重合系、エポキシ樹脂等のカチオン重合系を用いることができる。

【0049】

保護層には、記録走行性、筆記性等を向上させる目的で、顔料を含有させることが可能である。顔料の具体例としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素－ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料を使用することができる。

【0050】

また、保護層には、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等記録走行性向上の目的から、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、カスターワックス等の滑剤が必要に応じて添加される。

【0051】

アンダーコート層、保護層の形成方法も、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、各種印刷方式

をはじめ、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工等の方法により塗液を塗工し、乾燥により形成させることができる。

【0052】

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後にスーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

【0053】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

【0054】

(1) 支持体の作製

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) 50%と古紙パルプ50%の混合物を濃度4%で水に分散し、ダブルディスクリファイナーを用いて、濾水度がカナディアン・スタンダード・フリーネス・テスターで300mlになるように叩解しパルプスラリーを得た。

【0055】

このパルプスラリーに填料として軽質炭酸カルシウムと硫酸バンド、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーとカチオン化澱粉を下記に示す割合で添加し、水で希釈して1%スラリーとした。

軽質炭酸カルシウム	総パルプ量に対し10%
硫酸バンド	総パルプ量に対し0.5%
アルキルケテンダイマー	総パルプ量に対し0.08%
カチオン化澱粉	総パルプ量に対し1.0%

【0056】

このスラリーを長網抄紙機により坪量40g/m²になるように抄造した。その原紙に、下記の配合よりなるサイズプレス液で、5%イソプロピルアルコール水溶液で測定した30秒コップ吸水度が20g/m²になるようにサイズプレス処理を行った。

酸化澱粉	3 部
スチレン／アクリル酸共重合体	0. 2 部
水	9 6. 8 部

【 0 0 5 7 】

(2) 感熱塗工用紙の作製

(1) で作製した支持体上に、下記の配合よりなる塗工液を固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	1 0 0 部
5 0 % スチレンブタジエン系ラテックス	2 4 部
水	2 0 0 部

【 0 0 5 8 】

(3) 感熱塗工液の調製

< 分散液の調製 >

以下の方法により、分散液 A ～ J を調製した。

【 0 0 5 9 】

< 分散液 A >

3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g 、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【 0 0 6 0 】

< 分散液 B >

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【 0 0 6 1 】

< 分散液 C >

N - (2 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0062】

＜分散液D＞

N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0063】

＜分散液E＞

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0064】

＜分散液F＞

ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸-n-ブチル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0065】

＜分散液G＞

4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0066】

＜分散液H＞

ベンジル-2-ナフチルエーテル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $1\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

【0067】

＜分散液I＞

水酸化アルミニウム200gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液800g中に分散し、ホモキサーで10分間攪拌した。

【 0 0 6 8 】

<分散液 J>

ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μm になるまで粉碎した。

【 0 0 6 9 】

実施例 1

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層塗液を調製した。

分散液 A	30 部
分散液 B	70 部
分散液 H	100 部
分散液 I	50 部
40%ステアリン酸亜鉛分散液	10 部
10%完全鹼化PVA水溶液	40 部

【 0 0 7 0 】

(4) 感熱記録材料の作製

(3)で作製した感熱塗工液を(2)で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で0.3g/ m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

【 0 0 7 1 】

実施例 2

実施例1の感熱記録層塗液に、分散液Jを下記に示す添加量加えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 J	3.5 部
-------	-------

【 0 0 7 2 】

実施例 3

実施例1の分散液Bを下記に示す添加量に置き換え、分散液Cを下記に示す添

加量加えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 B 3 5 部

分散液 C 3 5 部

【 0 0 7 3 】

実施例 4

実施例 3 の感熱記録層塗液に、分散液 J を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 J 3 . 5 部

【 0 0 7 4 】

実施例 5

実施例 1 の分散液 B を分散液 D に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 5 】

実施例 6

実施例 1 の支持体作製に於いて、古紙パルプ 1 0 0 % からなる支持体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 6 】

実施例 7

実施例 1 の支持体作製に於いて、古紙パルプ 3 0 %、LBKP 7 0 % からなる支持体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 7 】

比較例 1

実施例 1 の分散液 B を分散液 E に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 8 】

比較例 2

実施例 1 の分散液 B を分散液 F に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【 0 0 7 9 】

比較例 3

実施例 1 の分散液 B を分散液 G に置き変えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0080】

以上の実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 3 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300 ～ 800 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1 に示す。

【0081】

[地肌保存性]

(株) 東洋精機製作所製のデジタルハンター反射計 (アンバーフィルター) にて、感熱記録材料作製直後の未処理と、40℃、90%RH 環境下に 30 日間処理後の白色度を測定した。数値が大きい方が白色度、即ち地肌保存性に優れる。

【0082】

[記録画像保存性]

大倉電機製ファクシミリ試験機 TH-PMD (ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1685Ω のサーマルヘッド) にて記録画像を得て、記録画像濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計 (ビジュアルフィルター) で測定した (D_a)。次いで、得られた記録画像を 60℃ 環境下に 24 時間保存し、再び記録画像濃度を測定した (D_b)。これら記録画像濃度から画像残存率 ($D_b/D_a \times 100$) を求めた。記録画像残存率の数値が大きい方が記録画像保存性に優れる。

【0083】

【表 1】

	支持体	地肌保存性 (白色度%)		記録画像 保存性 (画像残存率%)
		処理前	処理後	
実施例 1	古紙 50% LBKP50%	92	86	80
実施例 2	古紙 50% LBKP50%	90	83	87
実施例 3	古紙 50% LBKP50%	89	82	91
実施例 4	古紙 50% LBKP50%	89	81	94
実施例 5	古紙 50% LBKP50%	91	84	81
実施例 6	古紙 100%	88	81	76
実施例 7	古紙 70% LBKP30%	91	86	78
比較例 1	古紙 50% LBKP50%	84	74	60
比較例 2	古紙 50% LBKP50%	82	70	65
比較例 3	古紙 50% LBKP50%	79	67	58

【0084】

上記表 1 から明らかなごとく、実施例 1～7 は比較例 1～3 に比べ地肌／記録画像の保存性に優れる。これは、電子受容性化合物として一般式 1 で示されるべ

ンゼンスルホンアミド誘導体を用いていることに因る。

【 0 0 8 5 】

実施例 3 は実施例 1 に比較して、より高い録画像保存性が得られている。これは、一般式 1 で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を併用することの相乗効果に因る。

【 0 0 8 6 】

実施例 2 は実施例 1 に比較して、実施例 4 は実施例 3 に比較して、より高い録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物が一般式 1 で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有することにより、地肌／記録画像の保存性に優れ、かつ資源問題等からの要請による環境対応感熱記録材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】古紙パルプを用いた支持体を使用し、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含有し、かつ該電子受容性化合物が特定のベンゼンスルホンアミド誘導体を含有する。特定のベンゼンスルホンアミド誘導体としては、N-（4-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

【選択図】 無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号
氏 名	三菱製紙株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)